

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-235786

(43)Date of publication of application : 24.08.1992

(51)Int.Cl.	C02F 1/461
	C02F 1/64
	C02F 1/74
	C02F 3/04
	C02F 3/08
	C02F 3/12
	C02F 3/34
	C02F 9/00
	G03C 5/00

(21)Application number : 03-002236

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.1991

(72)Inventor : ISHIZUKA HIROSHI
AOKI KOZO
SUZUKI SEIJI

(54) TREATMENT OF WASTE PHOTOGRAPHIC SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an effective and inexpensive means making a waste photographic solution harmless.

CONSTITUTION: A waste bleaching and fixing type photographic solution subjected to silver recovery treatment is subjected to biological oxidation treatment and electrolytic oxidation treatment and the pH of the obtained treated solution is adjusted to remove silver. Further, a developer type waste photographic solution is adjusted to pH 10 and oxygen is allowed to act on said solution to subject an oxidizable substance to oxidation decomposition and electrolytic oxidation treatment. These treated solutions are mixed to be subjected to biological oxidation treatment. By this method, the waste solution can be stably and economically made harmless in high yield without generating harmful gas or tar.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-235786

(43)公開日 平成4年(1992)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	1/461			
	1/64	Z	7158-4D	
	1/74	Z	7158-4D	
	3/04		6647-4D	
			7158-4D	
			C 0 2 F	1/46
				1 0 1 C
			審査請求	未請求
			請求項の数 4 (全 18 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-2236

(22)出願日 平成3年(1991)1月11日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 石塚 弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム 株式会社内

(72)発明者 青木 幸三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム 株式会社内

(72)発明者 鈴木 誠治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム 株式会社内

(54)【発明の名称】 写真廃液の処理方法

(57)【要約】

【目的】有効かつ安価な写真廃液の無害化手段を提供する。

【構成】銀回収処理した漂白・定着系写真廃液を生物酸化処理し、電解酸化処理し、更に得られた処理液のpHを調整して銀除去を行う。また、現像液系写真廃液はpH10以上として酸素を作用させて被酸化性物質を酸化分解し、電解酸化処理する。これらを混合し生物酸化処理を行う。

【効果】有害ガスやタールを発生させることなく、安定にかつ高収率で経済的に廃液を無害化できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像系写真廃液と漂白・定着系写真廃液とに分別回収された写真廃液を個別に処理する方法であって、銀回収処理を施した漂白・定着系写真処理廃液を生物酸化処理し（工程a-1）、その後電解酸化処理を行ない（工程a-2）、さらに得られた処理水についてpH調整をして鉄除去を行なう（工程a-3）ことを特徴とする写真廃液の処理方法。

【請求項2】 現像系写真廃液をpH10以上として酸素もしくは酸素を含有する気体を作作用させることによって被酸化性物質を酸化分解し（工程b-1）その後得られた処理水を電解酸化処理する（工程b-2）ことを特徴とする請求項1記載の写真廃液の処理方法。

【請求項3】 個別に処理された漂白・定着系写真廃液と現像系写真廃液を混合し、生物酸化処理を行なう（工程c）ことを特徴とする請求項1または請求項2記載の写真廃液の処理方法。

【請求項4】 上記の工程a-1の生物酸化処理が、イオウ酸化菌を含む生物相を用いた活性汚泥処理であることを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理廃液の公害負荷を低減する処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 黒白およびカラーのハロゲン化銀写真感光材料の処理によって生じる写真廃液は通常、有価金属である銀の回収の目的から感光材料から溶出した銀イオンを多く含むもの（含銀系）とそれ以外のもの（非含銀系）とに分類して回収され、含銀系からは廃液処理業者によって銀が回収される。一般に定着処理およびカラー感光材料処理における漂白処理・一浴漂白定着処理からの使用済処理廃液は含銀系に分類され、現像処理からの使用済処理廃液は非含銀系に分類される。水洗処理および安定処理からの使用済処理廃液は含まれる銀イオンの濃度に応じて含銀系あるいは非含銀系のいずれかにそれぞれ分類される。

【0003】 従来、これらの写真廃液の公害負荷を低減する処理方法としては、化学的処理法（特開昭53-12152号、特公昭57-37396号、特開昭61-241746号等）、イオン交換法（特公昭51-37704号、特公昭53-383号、特公昭53-43271号等）、逆浸透法（特開昭50-22463号）、活性汚泥法（特公昭55-49559号、特公昭51-12943号等）、電解酸化法（特開昭48-84462号、特開昭49-119458号等）等が知られている。しかし、これらの方法はそれぞれ以下の様な欠点を持っている。

2

【0004】 化学的処理法は、過酸化水素、過硫酸塩、過ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸及び次亜ハロゲン酸添加による処理法が知られているが、高いCOD（化学的酸素要求量）値を有する写真廃液に対してはどれも処理効率が極めて悪く、常に必要以上に過剰の薬剤を使用することになり、運転経費が高くなってしまふ。また、イオン交換法や逆浸透法のように樹脂や膜を使う場合にも、現像主薬など高分子化しやすい物質の吸着やよごれで頻繁に樹脂や膜の交換が必要になり、運転経費が高くなりやすい。

【0005】 活性汚泥法については、運転経費は安く済むものの、生分解性の乏しい素材に対しての効果は薄く、特に写真廃液中に多量に含まれるEDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のキレート剤はほとんど処理されない。

【0006】 以上の処理法に比べ電解酸化法は、強力な酸化力を有するが、①高いCOD値を持つ廃液については酸化分解するに際し、大量の電流を必要とするため設備費が高く処理時間が長い。②現像主薬等の有機化合物が高分子化し易く電極を汚染する。③チオ硫酸塩等低級イオン化合物を分解する際、硫化水素等の有害ガスの発生がある。④有機化合物の分解は多くの場合酢酸、プロピオン酸等の低級脂肪酸のレベルで止まり、これらはBOD（生物学的酸素要求量）負荷を持つため、BOD値の低減が十分でなくなる、等の問題点を有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の問題点を効果的に解決する新たな方法を提供することを目的としている。すなわち本発明は第1に水質および大気の両面にわたって環境汚染のない有効かつ安価な写真廃液の無害化手段を確立することを目的とする。

【0008】 本発明は第2にCOD値を有効に低下させる処理手段を提供することにある。本発明は第3にチオ硫酸塩のごとき、低級イオウ化合物を含有する漂白・定着系廃液において、電解酸化処理を行なうに際し、硫化水素のごとき有害ガスを発生させることなく効率良く処理する手段を提供し、さらには効率良く鉄イオンを除去する手段を提供することを目的とする。

【0009】 本発明は第4に現像主薬のような芳香族化合物等を含有する現像系廃液において、電解酸化処理を行なうに際し、電極を汚染されることなく効率良く処理する手段を提供することを目的とする。本発明は第5に、電解酸化処理を行なう際に生成する酢酸等低級脂肪酸を始めとするBOD成分を効率よく処理し、より公害負荷の少ない処理水を得る手段を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは種々の検討を行なった結果、写真廃液について以下の手段を用いることにより、本発明の目的が効果的に達成されることを

見出した。

【0011】すなわち、上記の分類の含銀系より銀イオンの除去を行なったものを、漂白・定着系として次の処理(a)を行なう。

(a) 漂白・定着系廃液を生物酸化処理し(工程a-1)、その後得られた処理水を電解酸化処理し(工程a-2)、さらに得られた処理水についてpH調整を行ない、鉄分を除去する(工程a-3)。

【0012】通常ハロゲン化銀写真感光材料を処理するに際しては、前述のごとき有価金属を含む含銀系の他に、非含銀系の廃液が生じ、この処理を行なうことも必要である。この非含銀系すなわち現像系の廃液については、公知の方法で処理すればよいが次の(b)の処理を行なうことにより、排出される写真廃液全般を効率良く処理することができる。

(b) 現像系廃液をpH10以上として酸素もしくは酸素を含有する気体を作作用させることによって、被酸化性物質を酸化分解し(工程b-1)、その後得られた処理水を電解酸化処理する。(工程b-2)

【0013】上記(a)および(b)の処理によって得られた処理水を混合して生物酸化処理(工程c)を行うと、さらに清澄な処理水を得ることができる。

【0014】本発明について、さらに詳述する。写真廃液において分別回収される漂白・定着系と現像系のうち漂白・定着系について、銀回収後に以下の(a)の処理を行なう。

【0015】(a) 工程a-1において、漂白・定着系廃液について生物による酸化処理を行なうことによってCOD値の低減をはかる。漂白・定着系廃液中に含まれるチオ硫酸、亜硫酸のような低級イオウ化合物が硫酸にまで酸化されるので、つづく電解酸化処理における電力消費量を小さくするとともに硫化水素のような有害ガスの発生を防止することができる。

【0016】つづく工程a-2において、電解酸化処理を行なうことにより、さらにCOD値の低減をはかる。この工程においては前工程a-1において、ほとんど処理されずに残ってしまうEDTAのごとき漂白・定着系廃液に含まれる生分解性の乏しいキレート剤が分解されるため、これと錯体を形成していた鉄イオンがフリーとなる。

【0017】工程a-2の電解酸化処理の過程で多くの場合pHが下がっていくが、続く工程a-3において処理水のpHを高めるだけで容易に鉄イオンを水酸化鉄の形で沈殿させることができる。すなわちキレート剤と錯体を形成している鉄イオンをカルシウム、バリウム、マグネシウムの各イオンのようなアルカリ土類金属のイオンと交換させるという一般に行なわれる操作が不要になる。このためpH上昇のために使用するアルカリとしては、上記のようなアルカリ土類金属の水酸化物ばかりか、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物

を用いても目的を達することができる。特にアルカリ金属の水酸化物を用いることにより、写真廃液中に多量に含まれる硫酸イオンとの間に不溶性のスラッジを生じることが回避することができ、処理にともなう排出物の減量をはかることができる。

【0018】残る現像系の廃液について、次の処理(b)を行なうことが有効であり、漂白・定着系廃液の処理(a)と別に処理を行なうことにより、排出される写真廃液全般を効率良く処理することができる。(a) 工程b-1において現像系廃液に含まれる現像主薬やその他添加剤等のCOD成分を酸素と反応させることでCOD値の低減をはかる。この際廃液をpH10以上とすることでCOD値低減の度合いが驚くほどに大きくなる。このとき後続の電解処理を行なうに際し高分子化する成分のうち、現像主薬の酸化分解が起こるので後続の工程b-2の電解酸化での電力消費が小さくなるばかりか電極がタール状の物質に汚染されて電流効率を低下させることがなくなる。

【0019】つづく工程b-2において電解酸化処理を行なうことにより、さらにCOD値の低減をはかる。

【0020】以上のような処理を行なうことにより、清澄な処理水を得ることができ、本発明の目的を達することができるが、(a)および(b)の処理によって生じた処理水について混合して次の処理(c)を行なうことにより、さらに公害負荷の小さな処理水を得ることができる。

【0021】(c) 工程a-2、工程b-2において行なった電解酸化処理においては、一般にCOD値の低下は十分となるものの、有機物の分解にともない生成する酢酸等を十分に分解することが難しいため、BOD値の低下が不十分であり、排出する地域により規制の対象となる場合がある。そのような場合には、以上の処理(a)、(b)に加えて次の工程cを行なうことが好ましく、工程cにおいては、(a)および(b)における処理水を混合してさらにBOD値の低下をはかる。(a)および(b)における処理水は上記の理由から工程a-2および工程b-2における電解酸化処理を経ることによってBOD値/COD値比が高められており、より生分解性のよい状態になっている。したがって(c)における生物処理を効率良く行なうことができる。

【0022】工程cにおいて、(a)および(b)における処理水を混合して処理を行なうことにより、処理槽を共用することができ、制御系統を単一にできるため装置コストを減少させることができる。さらに運転の際の維持管理操作を容易にすることができる。

【0023】一方、電解酸化処理においては処理を行なうための電力コストが大きな問題となる。このため現像系の処理と、漂白・定着系の処理を別々にして、それぞれの処理すべきCODの値に応じて最小限の電力を使用することが望ましい。したがって工程a-2および工程

5

b-2の電解酸化処理は経済上別々に行なう必要がある。

【0024】次に本発明の処理工程についてさらに詳細に説明する。

(a) 工程a-1: 漂白・定着系廃液について生物酸化処理を行なう。ここで廃液中の無機塩類の濃度が高すぎる場合には、希釈により海水中の無機塩類の濃度である3%以下としてから処理を行なうと、生物相が安定し好ましい。また廃液中にりん分が不足する場合、りんとしてCOD値の0.5%から3%含むようにりん酸塩(例えば、 KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4)を添加してから処理を行なうと生物相が安定し、好ましい。処理中にチオ硫酸塩、亜硫酸塩などの低級イオウ化合物の酸化により生成する硫酸を中和する目的からアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等)を添加して、pHが下がりすぎないように中性付近に保つことが生物相を健全に保つために好ましく、好ましいpHの範囲は5.5から8.5であり、5.8から7.5が特に好ましい。

【0025】工程a-2: 工程a-1を行なった処理水を電解酸化処理する。

【0026】工程a-3: 工程a-2を終えた処理水にナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、もしくはカルシウム、バリウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物の固体あるいは水溶液あるいは懸濁液を添加し、処理水のpHを7以上、好ましくは8以上とする。この操作により鉄イオンは水酸化鉄の沈殿となる。ここでアルカリ金属の水酸化物を使用すると、写真廃液中の硫酸イオンとの間に不溶性の塩を生じることなく、生成スラッジを減量でき好ましい。攪拌後生じた沈殿を沈降させ、濾過分離を行なう。この際、沈降分離を促進するために、高分子凝集剤を用いてもよい。

【0027】多くの場合以上の工程により下水道や河川に放流できるレベルとすることができ、特に高濃度の廃液を用いた場合には、更に生物処理および/または活性炭吸着処理を組み合わせることで廃出レベルを下げるができる。

【0028】(b) 工程b-1: 現像系廃液のpHを10以上好ましくは1以上とする。pHの値が十分でない場合はナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属もしくはカルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物を固体あるいは水溶液あるいは懸濁液として添加し、上記の範囲とする。次に酸素もしくは空気のように酸素を含有した気体を通気する。このときの通気量として好ましくは、廃液1lに対し25℃、1atmの酸素量として40l以上、さらに好ましくは80l以上接触させる。このときの接触方法としては、液中への通気、あるいは流風中への通気あるいは強力な攪拌のいずれかの方法でも良い。液中への通気の方法として、例えば気体をガラスボールフィルター(商品名・木下理科工業社製を

6

通じて液中に散気させる方法がある。ここでの処理を終えた液に沈殿が生成した場合は、次の工程に移る前に分離除去することが好ましい。

【0029】工程b-2: 工程b-1の処理を終えた液を電解酸化処理する。

【0030】(c) 工程c: 工程a-3および工程b-2をそれぞれ終えた処理水を混合し、生物酸化処理を行なう。ここで被処理水中の無機塩類の濃度が高すぎる場合には、希釈により3%以下としてから処理を行なうと、生物相が安定し好ましい。また、生物相の安定のためにはpHを中性付近としてから処理を行なうことが好ましく、好ましいpHの範囲は5.5から8.5である。pHの調整が必要な場合には、硫酸、塩酸、硝酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等のアルカリを加えて上記の範囲とする。

【0031】本発明方法における電解酸化処理(工程a-2および工程b-2)、電極としては陽極酸化を連続的に行っても消耗しない貴な電極なら特に制限なく使用できるが、酸化されにくい十分に貴な極が好ましい。具体的には二酸化鉛、白金、白金イリジウム、二酸化イリジウムなどでチタン基材の表面を被覆したもの(例えば、商品名エクセロード、日本カーリット社製)が好ましい。これらの陽極は高電圧をかけることができ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸などを効率よく電解酸化できる。1電極対あたり2~10V、好ましくは2~8Vの電圧を使用する。

【0032】一方陰極としては電解停止中に腐蝕を起こさないよう耐蝕性と通電性を持つものなら何でも良いが、ステンレス板(又は棒)が最も好適である。もちろん各種の炭素電極や種々の金属電極も使用できる。陽・陰極対はそれぞれの電極板を1枚ずつ適当間隔で相対させたり、あるいは陽極を中に両側から陰極板を挟むあるいは陰極を中に両側から陽極で挟むようなサンドイッチ型の対など適宜な構造がとられる。ここで電極の形状は線状、板状、網状、布状、球状などいずれの形状でも良いが、電極の表面積が大きいものほど好ましい。

【0033】電解槽は連続式、回分式のいずれでも反応に必要な充分な時間、濾過分離液が滞在すれば良い。また、電解槽内の攪拌は電極を回転させるもの、電解による発生気体で行うもの、気体を吹き込むもの、回転板あるいは棒で液を動かすもの、ポンプあるいは重力を用いて液を動かすものなど充分液が電極表面で動くものであればいずれのものでも良い。さらに電解触媒として、金属あるいは金属化合物などを添加しても良い。

【0034】流れる電流と、時間の積で表わされる通電量は、COD値に対する当量に対して0.1倍から1000倍、好ましくは0.5倍から100倍である。ここでCOD値に対する当量とは、COD値を酸素の原子量で除去したものとファラデー定数との積で表わされる。

特に工程a-2における漂白・定着系の処理水の電解酸化処理を行なうに際しては、次の工程a-3において、円滑に鉄イオンを除去できるようにキレート剤を分解させるため、十分に通電を行なう必要がある。

【0035】また本発明における生物酸化処理（工程a-1、工程c）の方法としては、活性汚泥法、ラグーン法、散水濾床法、回転円板法などがあるが、好氣的に曝気、あるいは空気や酸素に接触させる方法ならば何でも使える。特に工程a-1における生物酸化処理に *Thiobacillus* 属、*Thiothrix* 属、*Beggia toa* 属等のイオウ酸化菌を含む生物相を用いると、菌体の馴養がよりすみやかに行なわれ、低級イオウ化合物を効率よく酸化することができるので好ましい。これらの生物処理のより具体的方法については「活性汚泥法の維持管理技術」桜井敏郎、須藤隆一著者（科学技術開発センター刊）、「新しい活性汚泥法」橋本 奨、須藤隆一著者（産業用水調査会刊）などに記載されている。

【0036】また本発明で用いることができる高分子凝集剤としてはアニオン、ノニオン、カチオンの電荷をもつものがある。これらは反対イオンに帯電する水中の懸濁粒子の表面電荷を中和し個々の粒子を不安定化させて凝結現象を促進する。次いで活性官能基により粒子への吸着が起こり粒子間の架橋効果によって懸濁粒子の凝集への進み、さらに巨大なフロックの形成を促進する。高分子凝集剤の材質としてはアクリルアミドやアクリル酸を共重合したものが汎用され、例えばDIC-A500（商品名・大日本インキ社製）等を用いることができる。

【0037】本発明の方法に用いられる写真処理廃液としては、ハロゲン化銀写真感光材料を現像処理したときに生じる処理液である。ここで感光材料としてはカラー感光材料の他黒白感光材料がある。例えばカラー感光材料としてはカラーペーパー、カラー反転ペーパー、撮影用カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用ネガもしくはポジフィルム、直接ポジカラー感光材料などを挙げることができ、黒白感光材料としては、Xレイフィルム、印刷用感光材料、マイクロフィルム、撮影用黒白フィルムなどを挙げることができる。

【0038】写真処理廃液は写真処理液成分を主成分としているが、写真処理廃液には、そのほか写真処理過程で生成した現像主薬の酸化体、硫酸塩、ハライドなどの反応生成物や、感光材料から溶け出した微量のゼラチン、界面活性剤などの成分が含まれている。

【0039】写真処理液はカラー処理液、黒白処理液、製版作業に伴う減液、現像処理タンク洗浄液などがあり、黒白現像液、カラー現像液、定着液、漂白液、漂白定着液、画像安定化液などから成る。

【0040】多くのカラーペーパー用カラー現像液はカラー現像主薬、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩、炭酸塩、硬水軟化剤などと共にアルキレングリコール類やベ

ンジルアルコール類を含んでいる。一方カラーネガ用現像液、カラーポジ用現像液、一部のカラーペーパー用現像液は、これらのアルコール類を含んでいない。

【0041】カラー現像液は、通常、芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。それは主にp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例はN、N-ジエチルp-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-メチル-4-〔N-エチル-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン、N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）-3-メチル-4-アミノアニリンである。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩である。該芳香族第一級アミン現像主薬の含有量は現像溶液1 l 当たり約0.5 g～約10 gの範囲である。

【0042】カラー現像液中には、保恒剤として種々のヒドロキシルアミン類を含んでいる。ヒドロキシルアミン類は置換又は無置換いずれも用いられる、置換体の場合はヒドロキシルアミン類の窒素原子が低級アルキル基によって置換されているもの、とくに2個のアルキル基（例えば炭素数1～3）によって置換されたヒドロキシルアミン類である。ヒドロキシルアミン類の含有量はカラー現像液1 l 当たり0～5 gである。

【0043】また黒白現像液中には、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール及びその硫酸塩、ヒドロキノン及びそのスルホン酸塩などが含まれている。

【0044】カラー及び黒白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を含有するのが普通で、これらの含有量は0 g～5 g/l である。その他保恒剤として、カラー及び黒白現像液にはN、N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組合せも用いられる。カラー及び黒白現像液は、pH 9～12である。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3、4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1，3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロシアンメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性やpH 9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤が多く用いられ

る。該緩衝剤の現像液への添加量は通常0.1モル/1～1モル/1である。

【0045】その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは現像液の安定性向上のために添加される、各種キレート剤が含まれる。その代表例はニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、トランスシクロヘキサジアン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などである。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用されることもある。

【0046】現像液は、各種の現像促進剤を含有する。現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキシド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、チオン型化合物、イミダゾール類等である。

【0047】また、現像液中には、カブリ防止の目的で、臭素イオンを含有することが多いが、塩化銀を主体とする感光材料に対しては臭素イオンを含まない現像液を用いることもある。その他、無機カブリ防止剤としてNaClやKClなどの塩素イオンを与える化合物を含有していてもよい。また必要に応じて各種有機カブリ防止剤を含有していてもよい。有機カブリ防止剤としては、例えば、アデニン類、ベンズイミダゾール類、ベンズトリアゾール類及びテトラゾール類を含有していてもよい。これらのカブリ防止剤の含有量は現像剤11当たり0.010g～2gである。これらのカブリ防止剤は処理中に感光材料から溶出し、現像液中に蓄積するものも含まれる。

【0048】また、必要に応じて、アルキルホスホン酸、アリールホスホン酸、脂肪酸カルボン酸、芳香酸カルボン酸等の各種界面活性剤を含有していてもよい。

【0049】黒白写真処理においては、現像処理の後に定着処理が行なわれる。さらにカラー写真処理においては、現像処理と定着処理の間に通常漂白処理が行なわれ、漂白処理は定着処理と同時に一浴漂白定着（ブリックス）で行なわれることもある。漂白液には、酸化剤として鉄(III)又はCo(III)のEDTA、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパン四酢酸塩、ホスホノカルボン酸塩のほか過硫酸塩、キノン類などが含まれている。そのほか、臭化アルカリ、臭化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤、硼酸塩類、炭酸塩類、硝酸塩類を適宜含有する場合もある。定着液や漂白定着液にはチオ硫酸塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩）、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウ

ム又はカリ明ばん亜硫酸塩などを含有していてもよい。

【0050】ハロゲン化銀写真感光材料の処理においては、定着処理あるいは一浴漂白定着処理を行なった後、水洗及び/又は安定処理を行なうことが一般的である。水洗処理においては、その処理槽にバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じることがある。このような問題の解決策として、水洗水に特開昭61-131, 632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を用いることができる。また、特開昭57-8, 542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもある。

【0051】このような水洗水による水洗処理に続いて、あるいは水洗処理の代わりに安定浴による安定化処理が行なわれることもある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0052】通常、これらの処理によって排出される使用済処理廃液は、有価金属である銀の回収の目的からハロゲン化銀写真感光材料から処理液中に溶出した銀イオンを多く含むもの（含銀系）とそれ以外のもの（非含銀系）とに分類されて回収されることは前述したとおりである。一般に漂白処理、定着処理および一浴漂白定着処理からの使用済処理廃液は含銀系に分類され、現像処理からの使用済処理廃液は非含銀系に分類される。水洗処理および安定処理からの使用済処理廃液は、含まれる銀イオンの濃度に応じて含銀系あるいは非含銀系にそれぞれ分類される。

【0053】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。〔用いた廃液の説明〕市販の撮影済み多層カラーネガフィルム、フジカラー-SUPER HG（以下SHG-）100、SHG-200：SHG-400、SHG-1600、REALA（以上商品名、富士写真フィルム社製）、コダカラー-GOLD（以下GOLD-）100、GOLD-200、GOLD-400、GOLD-1600、エクター25、エクター125、エクター1000（以上商品名、イーストマンコダック社製）、コニカラー-GX（以下GX-）100、GX200、GX-400、GX-3200、コニカラー-GXII（以下GXII-）100、GX-100M（以上商品名、コニカ社製）をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次ミニラボ用のフィルムプロセッサ-FP900AL（商品名、富士写真フィルム社製）で処理液としてカラーネガ用現像

処理済CN-16Q (商品名、富士写真フイルム社製)を用いて処理した。このときの現像浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーネガ現像系廃液とし、漂白浴および定着浴のオーバーフロー液をカラーネガ漂白・定着系廃液とした。また市販のカラーペーパー (フジカラーペーパーSUPER、FA、富士写真フイルム社製) にカラーネガからプリント焼き付けを行って、フジミニラボチャンピオンFA-170のプリンタープロセッサPP1800B (以上商品名、富士写真フイルム社製) で、処理液としてカラーペーパー用処理済CP-43FA (以上商品名、富士写真フイルム社製) を用いて処理した。このときの現像浴のオーバーフロー液をカラーペーパー現像系廃液とし、漂白定着浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーペーパー漂白・定着系廃液とした。カラーネガ現像系廃液およびカラーペーパー現像系廃液を1:1に混合したものをカラー現像系廃液とし、カラーネガ漂白・定着系廃液およびカラーペーパー漂白・定着系廃液を1:1に混合したものをカラー漂白・定着系廃液とした。

【0054】市販の撮影済み黑白ネガフィルム ネオパンSS、ネオパン400PRESTO、ネオパン1600SUPER PRESTO (以上商品名、富士写真フイルム社製) をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次現像液フジドールと定着液フジフィックス (以上商品名、富士写真フイルム社製) を用いて処理した廃液をそれぞれ5 lずつと、市販の黑白ペーパー (フジプロWP富士写真フイルム社製) にネガからプリント焼き付けを行って現像液コレクトールと定着液フジフィックス (以上商品名、富士写真フイルム社製) を用いて処理した廃液をそれぞれ5 lずつと医療用Xレイ感材、MI-SFおよびMI-SFII (以上商品名、富士写真フイルム社製) を現像液RD-3と定着液Fuji-F (以上商品名、富士写真フイルム社製) で処理したときの廃液をそれぞれ10 lずつおよび印刷用感材システム 富士GRADEXシリーズの現像液GR-D1と定着液GR-F1 (以上商品名、富士写真フイルム社製) の廃液をそれぞれ10 lずつを現像液、定着液に分けて混合し、それぞれ30 lとしてこれを黑白現像系廃液および黑白漂白・定着系廃液とした。

【0055】カラー現像系廃液および黑白現像系廃液を1:1で混合し、現像系廃液とした。また、カラー漂白・定着系廃液および黑白漂白・定着系廃液を1:1で混合し、銀回収処理を施したものを漂白・定着系廃液とした。

【0056】現像系廃液のCOD値はマンガン法で45000ppmであり、1 lあたり0.17Mのヒドロキノン、0.02MのN-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン、0.03Mの2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン、0.05Mの5-スルホサリチル酸を含んでいた。

【0057】漂白・定着系廃液のCOD値はマンガン法で45000ppmであり、1 lあたり0.62Mのチオ硫酸イオン、0.06Mの亜硫酸イオン、0.018MのEDTAを含み、1100ppmの鉄イオンを含んでいた。また現像系廃液および漂白・定着系廃液に含まれる無機塩類の濃度はそれぞれ7%、13%であった。

【0058】実施例1前記漂白・定着系廃液を水道水にて10倍に希釈し、この溶液にりんをりん酸水素=カリウムの形でCOD値(4500ppm)の1%に相当する量を添加した。更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この廃液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥(MLSS(活性汚泥浮遊物4500ppm)にて平均滞留時間を2日として連続処理を行なった。生成する硫酸を10%水酸化ナトリウム水溶液中で中和し、曝気槽内をpH6.6以下にならないように保った。(工程a-1)この処理水から浮遊物を濾過して除いた濾液を陽極に二酸化鉛電極(LD400型、日本カートリッジ社製)陰極にステンレス(SUS316)板を陽極をはさむ両側に取りつけた容量21の電解槽5個を直列にいないものに分注し、酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら、10Aの電流を通电した。(工程a-2)この処理水に水酸化ナトリウムを加えてpH8とし、15分攪拌した後凝集剤DIC-A-500(商品名、大日本インキ社製)を加え、30分攪拌してから生じた赤色の沈殿の濾過を行なった。

(工程a-3)なお、工程a-1の連続生物処理においては、定常状態になってからの処理水をこの工程における処理水酸とした。

【0059】以上の処理において、工程a-2の電解酸化処理の通电時間を変えて処理を行なった処理水イ、ロ、ハのデータを表1のNo.1からNo.3に示す。通电時間4時間以上でCOD値200ppm以下、鉄イオン濃度1ppmと公害負荷が小さく、しかも清澄な処理水を得ることができた。また、いずれの通电時間においても硫化水素のような有害ガスが発生することはなかった。さらに以上の操作を繰り返すことにより、継続して再現良く処理を行なうことができた。

【0060】比較例1漂白・定着系廃液について、工程a-1の生物酸化処理を行わずに10倍希釈して直接工程a-2を行ない、以後実施例1と同一の処理を行なった。以上の処理において、工程a-2の電解酸化処理の通电時間を変えて処理を行なった処理水ニ、ホのデータを表1のNo.4およびNo.5に示す。実施例1に比べて同一通电時間におけるCOD値の低下が十分でなく、また鉄イオン濃度も下水道排出の全国一律基準である10ppmを上回る値となってしまう。さらに電解酸化処理において硫化水素ガスが発生し、このガスを処理しなければならなかった。

【0061】

【表1】

表 1

No.	1	2	3	4	5
	実施例1-イ	実施例1-ロ	実施例1-ハ	比較例1-ニ	比較例1-ホ
工程a-1	処理あり	処理あり	処理あり	処理なし	処理なし
COD [ppm]	600	600	600	4500	4500
工程a-2 通電時間 (時間)	2	4	6	4	6
COD [ppm]	330	190	180	1700	1300
Fe [ppm]	97	97	96	97	95
硫化水素発生	なし	なし	なし	あり	あり
工程a-3	330	190	180	1700	1300
COD [ppm]					
Fe [ppm]	19	0.5	0.4	53	42

【0062】実施例2実施例1において、工程a-2における通電時間を4時間として工程a-1から工程a-3まで処理した処理水口について、活性汚泥処理を行なった。滞留時間を1日として連続処理で行なったところ、COD120ppmとなり良好な処理水が得られた。
(以上を工程p-1とする)

【0063】実施例3実施例1において工程a-3まで処理した処理水および実施例2において工程p-1まで処理した処理水を、粒状活性炭TYPE SGL (東洋カルボン社製) をカラムに詰めたものに流したところ、得られた処理水のCOD値はそれぞれ93ppm、56ppmとなり、良好な処理水が得られた。

【0064】比較例2比較例1において6時間の通電を行なった処理水ホについて、りんをりん酸水素=カリウムの形でCOD値(1300ppm)の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンの各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥(MLSS4500ppm)にて平均滞留時間を2日として連続生物酸化処理を行なった。すなわち本発明の処理工程とは反対に、電解酸化処理を行なってから生物酸化処理を行なった。処理水のCOD値は400ppmとなり、実施例1に比べて同一通電時間においていまだその低下が十分でなかった。また鉄イオン濃度は40ppmといまだ高い濃度であった。

【0065】比較例3比較例2の処理水についてさらに水酸化ナトリウムを加えてpH9とし、15分攪拌した後凝集剤DIC A-500 (商品名、大日本インキ社製) を加え、30分攪拌してから生じた沈殿の濾過を行なった。以上の処理を行なった処理水の鉄イオン濃度は28ppmとなり、比較例2の処理水よりは低下させることができたが、いまだ10ppm以下とすることはできなかった。

【0066】実施例4前記現像系廃液11をピーカーにとり、これに水酸化ナトリウムを添加してpH13とし

た。この液にガラスボールフィルター(木下理化工業社製)を用いて空気を毎分4lで通気した。(工程b-1)これを濾過した濾液を実施例1の工程a-1と同一構成で容量200mlの電解槽5個を直列につないだものに分注し、酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら4Aの電流を通電した。(工程b-2)

【0067】以上の処理において、工程b-2における通電時間を9時間で一定とし、工程b-1における通気時間を30分、120分、240分と変えて処理を行なった処理水へ、ト、チのデータを表2のNo. 1からNo. 3に示す。通気時間120分以上で電解酸化処理工程における陽極の汚染は全くなき、しかもCODの低下が最大となった。工程b-1における通気時間を120分として通電時間を延長し、13時間として処理を行なった処理水のデータを表2のNo. 4に示す。COD値がさらに低下し、清澄で公害負荷の少ない処理水を得ることができた。さらに以上の操作を繰り返すことにより、継続して再現良く処理を行なうことができた。

【0068】比較例4現像系廃液を水道水で20倍および50倍に希釈し、この溶液にりんをりん酸水素=カリウムの形でCOD値の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmとなるよう添加した。この廃液を活性汚泥(MLSS3000ppm)を用いて平均滞留時間を2日として連続的に生物酸化処理を行なった。定常状態に達したときの処理水のCOD値は、希釈率が20倍のときに840ppmとなり、処理率は63%で実施例4よりも劣った。また、希釈率20倍での処理においては、活性汚泥は実験開始後3週間頃からMLSSが減少し始め、2か月以上良好な状態を維持できなかった。

【0069】比較例5現像系廃液について、工程b-1を行なわずに直接工程b-2を実施例4と同条件で行ない、それ以外は実施例4と同一の処理を行なった。工程b-2における通電時間を13時間、16時間と変えて

以上のような処理を行なった処理水ヌ、ルのデータを表2のNo. 5およびNo. 6に示す。実施例4-リに比べて同一の通電時間13時間でCOD値を十分に低下させることができず、さらに通電時間を延長して16時間としても同様である。またいずれの通電時間においても、タ*

表 2

No.	1	2	3	4	5	6
	実施例4-へ	実施例4-ト	実施例4-チ	実施例4-リ	比較例5-ヌ	比較例5-ル
工程b-1 処理時間 [分]	30	120	240	120	処理なし	処理なし
COD [ppm]	41000	35000	35000	35000	45000	45000
工程a-2 通電時間 [hr]	9	9	9	13	13	16
COD [ppm]	11000	9500	9500	4400	12000	9800
陽極の汚染	なし	なし	なし	なし	タールが付着	タールが付着
トータルCOD除去率	76%	79%	79%	90%	73%	78%

【0071】実施例5実施例4の処理水1の11を無機塩の濃度が生物酸化処理を行なうのに適当となる様な値とするため水道水で10倍に希釈し、実施例1の処理水101と混合して201とした。硫酸を加えてpHを9.5から7に低下させた後、この処理水を活性汚泥(MLSS3000ppm)を用いて平均滞留時間を1日として連続的に生物酸化処理を行なった。(工程c)以上の処理により、生物酸化処理前のCOD値320ppmが生物酸化処理後に定常状態で150ppmとなった。またCOD値を測定したところ、10ppm未満となり、清澄で極めて処理水を得ることができた。

【0072】実施例6実施例5における処理水について、実施例3と同一の操作で活性炭処理を行なったところ、得られた処理水のCOD値は58ppmとなり、さらに良好な処理水を得ることができた。

【0073】比較例6漂白・定着系の廃液、現像系の廃液についてそれぞれ工程a-1、工程b-1まで本発明と同様の処理を行なった後、次の処理(d)を行なった。すなわち、本発明において漂白・定着系と現像系を別々に電解酸化処理を行なうのに対し、本比較例においては混合して電解酸化処理を行なった。漂白・定着系と、現像系それぞれ11ずつを処理した場合について比較する。

【0074】(d) 漂白・定着系廃液について工程a-1

*タールが発生して著しく電極を汚染していた。繰り返し処理を行なうためには電極に付着したタールを取り除かなければならなかった。

【0070】

【表2】

20 (生物酸化処理)まで実施例1-ロと同様の処理を行なった処理水101(工程a-1で漂白・定着系廃液は10倍に希釈される)と、現像系廃液について工程b-1(酸素による酸化)まで通電時間を120分として実施例4-リと同様の処理を行なった処理水11を混合して111とした。これを実施例1の工程a-2と同じ電極構成で容量を2.21とした電解槽5個に注ぎ、直列につないで電解酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら10Aの電流を13時間通電した。(工程d-1)この処理水に水酸化ナトリウムを加えてpHを8とし、15分攪拌したのち凝集剤DIC A-500(大日本イネキ社製)を加え、30分攪拌してから生じた赤色の沈殿の濾過を行なった。

30 【0075】表3のNo. 4、No. 5に通電時間を変えて以上の処理を行なった本比較例の処理水ヌ、ワのデータと、処理に要した消費電力を示す。CODおよび鉄イオンの除去率は希釈分を補正した真の除去率で示した。一方実施例1の処理水101で(漂白・定着系廃液11分の処理水)と実施例4の処理水11(現像系廃液11分の処理水)についてそれぞれのデータを表3のNo. 1およびNo. 2に示し、これらを混合して111としたものをNo. 3に示した。

【0076】

【表3】

表 3

	1	2	3	4	5
	本発明 本発明1-ロ	本発明 実施例4-リ	本発明 本発明1-ロ + 実施例4-リ	比較例6-ヲ	比較例6-ヅ
被処理廃液	漂白・定着系 11	現像系 11	漂白・定着系 11 現像系 11	漂白・定着系 11 現像系 11	漂白・定着系 11 現像系 11
消費電力〔W時〕	640	780	1420	2040	2900
COD (ppm)	190	4400	570	980	620
除去率	96%	90%	93%	88%	92%
鉄イオン〔ppm〕	0.5	0	0.45	17	7
除去率	99.5%	—	99.6%	83.0%	93.0%

【0077】電解酸化処理を漂白・定着系、現像系で分別して行なう本発明（表3のNo. 3）においては、混合して行なう本比較例よりも少ない電力で、COD、Feの除去率とも良好な数値を得ることができ経済的である。本比較例6-ヅ（表3、No. 5）に示されるように、ほぼ同じCOD値（約600ppm）まで低下せしめるのに本発明（表3、No. 3）は約2分の1の電力消費で済む。

【0078】

【発明の効果】本発明の処理方法を用いると、チオ硫酸塩のごとき還元性イオウ化合物や、現像主薬を始めとする有機化合物等のCOD成分を含有する写真廃液を、硫化水素のごとき有害ガスやタールを発生させることなく安定にかつ高処理率で経済的に処理することができ、また、法により排出の規則を受ける鉄イオンを効率良く除去することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年5月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】活性汚泥法については、運転経費は安く済むものの、生分解性の乏しい素材に対しての効果は薄く、特に写真廃液中に多量に含まれるEDTA（エチレンジアミン四酢酸）等のキレート剤はほとんど処理されない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】以上の処理法に比べ電解酸化法は、強力な酸化力を有するが、①高いCOD値を持つ廃液については酸化分解するに際し、大量の電流を必要とするため設備費が高く処理時間が長い。②現像主薬等の有機化合物が高分子化し易く電極を汚染する。③チオ硫酸塩等低級イオウ化合物を分解する際、硫化水素等の有害ガスの発

生がある。④有機化合物の分解は多くの場合酢酸、プロピオン酸等の低級脂肪酸のレベルで止まり、これらはBOD（生物学的酸素要求量）負荷を持つため、BOD値の低減が十分でなくなる、等の問題点を有する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】残る現像系の廃液について、次の処理（b）を行なうことが有効であり、漂白・定着系廃液の処理（a）と別に処理を行なうことにより、排出される写真廃液全般を効率良く処理することができる。

（b）工程b-1において現像系廃液中に含まれる現像主薬やその他添加剤等のCOD成分を酸素と反応させることでCOD値の低減をはかる。この際廃液をpH10以上とすることでCOD値低減の度合いが驚くほどに大きくなる。このとき後続の電解処理を行なうに際し高分子化する成分のうち、現像主薬の酸化分解が起こるので後続の工程b-2の電解酸化での電力消費が小さくなるばかりか電極がタール状の物質に汚染されて電流効率が低下させることがなくなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】(c)工程a-2、工程b-2において行なった電解酸化処理においては、一般にCOD値の低下は十分となるものの、有機物の分解にともない生成する酢酸等を十分に分解することが難しいため、BOD値の低下が不十分であり、排出する地域により規制の対象となる場合がある。そのような場合には、以上の処理(a)、(b)に加えて次の工程cを行なうことが好ましく、工程cにおいては、(a)および(b)における処理水を混合して生物処理を行い、さらにBOD値の低下をはかる。(a)および(b)における処理水は上記の理由から工程a-2および工程b-2における電解酸化処理を経ることによってBOD値/COD値比が高められており、より生分解性のよい状態になっている。したがって(c)における生物処理を効率良く行なうことができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】(b)工程b-1：現像系廃液のpHを10以上好ましくは11以上とする。pHの値が十分でない場合はナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属もしくはカルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物を固体あるいは水溶液あるいは懸濁液として添加し、上記の範囲とする。次に酸素もしくは空気のように酸素を含有した気体を通気する。このときの通気量として好ましくは、廃液11に対し25℃、1atmの酸素量として40リットル以上、さらに好ましくは80リットル以上接触させる。このときの接触方法としては、液中への通気、あるいは流風中への通液あるいは強力な攪拌のいずれかの方法でも良い。液中への通気の方法として、例えば気体をガラスボールフィルター（商品名・木下理科工業社製）を通じて液中に散気させる方法がある。ここでの処理を終えた液に沈殿が生成した場合は、次の工程に移る前に分離除去することが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】本発明方法における電解酸化処理（工程a-2および工程b-2）において、電極としては陽極酸化を連続的に行っても消耗しない貴な電極なら特に制限なく使用できるが、酸化されにくい十分に貴な極が好ま

しい。具体的には二酸化鉛、白金、白金イリジウム、二酸化イリジウムなどでチタン基材の表面を被覆したもの（例えば、商品名エクセロード、日本カーリット社製）が好ましい。これらの陽極は高電圧をかけることができ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸などを効率よく電解酸化できる。1電極あたり2～10V、好ましくは2～8Vの電圧を使用する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】流れる電流と、時間の積で表わされる通電量は、COD値に対する当量に対して0.1倍から1000倍、好ましくは0.5倍から100倍である。ここでCOD値に対する当量とは、COD値を酸素の原子量で除去したものとファラデー定数との積の2倍として表わされる。特に工程a-2における漂白・定着系の処理水の電解酸化処理を行なう際には、次の工程a-3において、円滑に鉄イオンを除去できるようキレート剤を分解させるため、十分に通電を行なう必要がある。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】また本発明における生物酸化処理（工程a-1、工程c）の方法としては、活性汚泥法、ラグーン法、散水濾床法、回転円板法などがあるが、好気的に曝気、あるいは空気や酸素に接触させる方法ならば何でも使える。特に工程a-1における生物酸化処理にThiobacillus属、Thiothrix属、Beggiatoa属等のイオウ酸化菌を含む生物相を用いると、菌体の馴養がよりすみやかに行なわれ、低級イオウ化合物を効率よく酸化することができるので好ましい。これらの生物処理のより具体的方法については「活性汚泥法の維持管理技術」桜井敏郎、須藤隆一著者（科学技術開発センター刊）、「新しい活性汚泥法」橋本 奨、須藤隆一著者（産業用水調査会刊）などに記載されている。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】また本発明で用いることができる高分子凝集剤としてはアニオン、ノニオン、カチオンの電荷をもつものがある。これらは反対イオンに帯電する水中の懸濁粒子の表面電荷を中和し個々の粒子を不安定化させて凝結現象を促進する。次いで活性官能基により粒子への

吸着が起こり粒子間の架橋効果によって懸濁粒子の凝集へと進み、さらに巨大なフロックの形成を促進する。高分子凝集剤の材質としてはアクリルアミドやアクリル酸を共重合したものが汎用され、例えばDIC-A500（商品名・大日本インキ社製）等を用いることができる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】カラー現像液は、通常、芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。それは主にp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例はN、N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-メチル-4-〔N-エチル-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ〕アニリン、N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）-3-メチル-4-アミノアニリンである。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩である。芳香族第一級アミン現像主薬の含有量はカラー現像液1リットル当たり約0.5g〜約10gの範囲である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】カラー及び黑白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を含有するのが普通で、これらの含有量は0g〜5g/リットルである。その他保恒剤として、カラー及び黑白現像液にはN、N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組合せも用いられる。カラー及び黑白現像液は、pH9〜12である。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3、4-ジヒドロキシフェニアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1，3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性やpH9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤が多く用い

られる。緩衝剤の現像液への添加量は通常0.1モル/リットル〜1モル/リットルである。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】また、現像液中には、カブリ防止の目的で、臭素イオンを含有することが多いが、塩化銀を主体とする感光材料に対しては臭素イオンを含まない現像液を用いることもある。その他、無機カブリ防止剤としてNaClやKClなどの塩素イオンを与える化合物を含有していてもよい。また必要に応じて各種有機カブリ防止剤を含有していてもよい。有機カブリ防止剤としては、例えば、アデニン類、ベンズイミダゾール類、ベンズトリアゾール類及びテトラゾール類を含有していてもよい。これらのカブリ防止剤の含有量は現像液1リットル当たり0.010g〜2gである。これらのカブリ防止剤は処理中に感光材料中から溶出し、現像液中に蓄積するものも含まれる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。〔用いた廃液の説明〕市販の撮影済み多層カラーネガフィルム、フジカラーSUPER HG（以下SHG-）100、SHG-200、SHG-400、SHG-1600、REALA（以上商品名、富士写真フイルム社製）、コダカラーGOLD（以下GOLD-）100、GOLD-200、GOLD-400、GOLD-1600、エクター25、エクター125、エクター1000（以上商品名、イーストマンコダック社製）、コニカカラーGX（以下GX-）100、GX-200、GX-400、GX-3200、コニカカラーGXII-100、GX-100M（以上商品名、コニカ社製）をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次ミニラボ用のフィルムプロセッサーフP900AL（商品名、富士写真フイルム社製）で処理液としてカラーネガ用現像処理液CN-16Q（商品名、富士写真フイルム社製）を用いて処理した。このときの現像浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーネガ現像系廃液とし、漂白浴および定着浴のオーバーフロー液をカラーネガ漂白・定着系廃液とした。また市販のカラーペーパー（フジカラーペーパーSUPER、FA、富士写真フイルム社製）にカラーネガからプリント焼き付けを行って、フジミニラボチャンピオンFA-170のプリンタープロセッサープP1800B（以上商品名、富士写真フ

イルム社製)で、処理液としてカラーペーパー用処理剤CP-43FA(以上商品名、富士写真フイルム社製)を用いて処理した。このときの現像浴のオーバーフロー液をカラーペーパー現像系廃液とし、漂白定着浴および水洗浴のオーバーフロー液をカラーペーパー漂白定着系廃液とした。カラーネガ現像系廃液およびカラーペーパー現像系廃液を1:1に混合したものをカラー現像系廃液とし、カラーネガ漂白・定着系廃液およびカラーペーパー漂白・定着系廃液を1:1に混合したものをカラー漂白・定着系廃液とした。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】市販の撮影済み黒白ネガフィルム ネオパンSS、ネオパン400PRESTO、ネオパン1600SUPER PRESTO(以上商品名、富士写真フイルム社製)をとくに区別することなく、各種取り混ぜて順次現像液フジドールと定着液フジフィックス(以上商品名、富士写真フイルム社製)を用いて処理した廃液をそれぞれ5リットルずつと、市販の黒白ペーパー(フジプロWP富士写真フイルム社製)にネガからプリント焼き付けを行って現像液コレクトールと定着液フジフィックス(以上商品名、富士写真フイルム社製)を用いて処理した廃液をそれぞれ5リットルずつと医療用X線感材、MI-SFおよびMI-SFII(以上商品名、富士写真フイルム社製)を現像液RD-3と定着液Fujif-1(以上商品名、富士写真フイルム社製)で処理したときの廃液をそれぞれ10リットルずつおよび印刷用感材システム 富士GRADEXシリーズの現像液GR-D1と定着液GR-F1(以上商品名、富士写真フイルム社製)の廃液をそれぞれ10リットルずつを現像液、定着液に分けて混合し、それぞれ30リットルとしてこれを黒白現像系廃液および黒白漂白・定着系廃液とした。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】現像系廃液のCOD値はマンガン法で45000ppmであり、1リットルあたり0.17モルのヒドロキノン、0.02モルのN-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン、0.03モルの2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、0.05モルの5-スルホサリチル酸を含んでいた。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】漂白・定着系廃液のCOD値はマンガン法で45000ppmであり、1リットルあたり0.62モルのチオ硫酸イオン、0.06モルの亜硫酸イオン、0.018モルのEDTAを含み、1100ppmの鉄イオンを含んでいた。また現像系廃液および漂白・定着系廃液に含まれる無機塩類の濃度はそれぞれ7%、13%であった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】実施例1前記漂白・定着系廃液を水道水にて10倍に希釈し、この溶液にりんをりん酸水素二カリウムの形でCOD値(4500ppm)の1%に相当する量を添加した。更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この廃液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥(MLSS(活性汚泥浮遊物)4500ppm)にて平均滞留時間を2日として連続処理を行なった。生成する硫酸を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、曝気槽内をpH6.6以下にならないように保った。(工程a-1)この処理水から浮遊物を濾過して除いた濾液を陽極に二酸化鉛電極(LD400型、日本カートリッジ社製)陰極にステンレス(SUS316)板を陽極をはさむ両側に取り付けた容量2リットルの電解槽5個を直列にないだものに分注し、酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら、10Aの電流を通電した。(工程a-2)この処理水に水酸化ナトリウムを加えてpH8とし、15分攪拌した後凝集剤DIC-A-500(商品名、大日本インキ社製)を加え、30分攪拌してから生じた赤色の沈殿の濾過を行なった。(工程a-3)なお、工程a-1の連続生物処理においては、定常状態になってからの処理水をこの工程における処理水とした。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】比較例2比較例1において6時間の通電を行なった処理水ホについて、りんをりん酸水素二カリウムの形でCOD値(1300ppm)の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンの各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥(MLSS4500ppm)にて平均滞留時間を2日として連続生物酸化処

理を行なった。すなわち本発明の処理工程とは反対に、電解酸化処理を行なったから生物酸化処理を行なった。処理水のCOD値は400ppmとなり、実施例1に比べて同一通電時間においていまだその低下が十分でなかった。また鉄イオン濃度は40ppmといまだ高い濃度であった。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】実施例4前記現像系廃液1リットルをビーカーにとり、これに水酸化ナトリウムを添加してpH13とした。この液にガラスボールフィルター（木下理化学工業社製）を用いて空気を毎分4リットルで通気した。（工程b-1）これを濾過した濾液を実施例1の工程a-1と同一構成で容量200mlの電解槽5個を直列につないだものに分注し、酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら4Aの電流を通電した。（工程b-2）

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】比較例4現像系廃液を水道水で20倍および50倍に希釈し、この溶液にりんをりん酸水素二カリウムの形でCOD値の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmとなるよう添加した。この廃液を活性汚泥（MLSS3000ppm）を用いて平均滞留時間を2日として連続的に生物酸化処理を行なった。定常状態に達したときの処理水のCOD値は、希釈率が20倍のときに840ppm、希釈率50倍のときは320ppmとなり、ともに処理率70%以下で実施例4よりも劣った。また、希釈率20倍での処理においては、活性汚泥は実験開始後3週間頃からMLSSが減少し始め、2か月以上良好な状態を維持できなかった。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】実施例5実施例4の処理水1リットルを無機塩の濃度が生物酸化処理を行なうのに適当となる

様な値とするため水道水で10倍に希釈し、実施例1の処理水10リットルと混合して20リットルとした。硫酸を加えてpHを9.5から7に低下させた後、この処理水を活性汚泥（MLSS3000ppm）を用いて平均滞留時間を1日として連続的に生物酸化処理を行なった。（工程c）以上の処理により、生物酸化処理前のCOD値320ppmが生物酸化処理後に定常状態で150ppmとなった。また鉄イオン濃度を測定したところ、10ppm未満となり、清澄で極めて良好な処理水を得ることができた。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】（d）漂白・定着系廃液について工程a-1（生物酸化処理）まで実施例1-ロと同様の処理を行なった処理水10リットル（工程a-1で漂白・定着系廃液は10倍に希釈される）と、現像系廃液について工程b-1（酸素による酸化）まで通気時間を120分として実施例4-リと同様の処理を行なった処理水1リットルを混合して11リットルとした。これを実施例1の工程a-2と同じ電極構成で容量を2.2リットルとした電解槽5個に注ぎ、直列につないで電解酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら10Aの電流を通電した。（工程d-1）この処理水に水酸化ナトリウムを加えてpHを8とし、15分攪拌したのち凝集剤DICA-500（大日本インキ社製）を加え、30分攪拌してから生じた赤色の沈殿の濾過を行なった。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】表3のNo. 4、No. 5に通電時間をそれぞれ12時間、17時間と変えて以上の処理を行なった比較例の処理水ヌ、ワのデータと、処理に要した消費電力を示す。CODおよび鉄イオンの除去率は希釈分を補正した真の除去率で示した。一方実施例1の処理水ロ10リットルで（漂白・定着系廃液1リットル分の処理水）と実施例4の処理水リ1リットル（現像系廃液1リットル分の処理水）についてそれぞれのデータを表3のNo. 1およびNo. 2に示し、これらを混合して11リットルとしたものをNo. 3に示した。

【手続補正書】

【提出日】平成4年1月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】次に本発明の処理工程についてさらに詳細に説明する。

(a) 工程a-1: 漂白・定着系廃液について生物酸化処理を行なう。ここで廃液中にりん分が不足する場合、りんとしてCOD値の0.5%から3%含むようにりん酸塩(例えば、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2HPO_4)を添加してから処理を行なうと生物相が安定し、好ましい。処理中にチオ硫酸塩、亜硫酸塩などの低級イオウ化合物の酸化により生成する硫酸を中和する目的からアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等)を添加して、pHが下がりにすぎないよう中性付近に保つことが生物相を健全に保つために好ましく、好ましいpHの範囲は5.5から8.5であり、5.8から7.5が特に好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】(c) 工程c: 工程a-3および工程b-2をそれぞれ終えた処理水を混合し、生物酸化処理を行なう。ここで被処理水中のりん分が不足する場合には、工程a-1と同様にりんとしてCOD値の0.5%から3%含むようにりん酸塩を添加してから処理を行なうと、生物相が安定し好ましい。また、生物相の安定のためにはpHを中性付近としてから処理を行なうことが好ましく、好ましいpHの範囲は5.5から8.5である。pHの調整が必要な場合には、硫酸、塩酸、硝酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等のアルカリを加えて上記の範囲とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】流れる電流と、時間の積で表わされる通電量は、COD値に対する当量に対して0.1倍から1000倍、好ましくは0.5倍から100倍である。ここでCOD値に対する当量とは、COD値を酸素の原子量で除したものとファラデー定数との積の2倍として表わされる。特に工程a-2における漂白・定着系の処理水

の電解酸化処理を行なうに際しては、次の工程a-3において、円滑に鉄イオンを除去できるようキレート剤を分解させるため、十分に通電を行なう必要がある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】また本発明における生物酸化処理(工程a-1、工程c)の方法としては、活性汚泥法、ラグーン法、散水濾床法、回転円板法などがあるが、好氣的に曝気、あるいは空気や酸素に接触させる方法ならば何でも使える。特に工程a-1における生物酸化処理にThiobacillus属、Thiothrix属、Beggiatoa属等のイオウ酸化菌を含む生物相を用いると、菌体の馴養がよりすみやかに行なわれ、低級イオウ化合物を効率よく酸化することができるので好ましい。工程a-1、工程cとも被処理水中の無機塩類の濃度が高すぎる場合には希釈により3%以下としてから処理を行なうと、生物相が安定し好ましい。但し、生物相としてAlcaligenes, Aeromonas, Photobacterium, Alteromonas, Micrococcus, Flavobacterium属等の海洋細菌を含む生物相を用いて処理を行なう場合は、生物相の耐塩性が向上するので上記範囲に限られずに運転できるので好ましい。その場合、20%までの高塩濃度下、特に好ましくは8%~15%までの高塩濃度下において安定して運転を行なうことができる。海洋細菌を使用する場合は、海泥、海砂、海水魚介類養殖水槽壁面やその浄水装置等から採取し、添加する被処理水の負荷を除々に増しながら馴養を行えば良い。海養細菌を用いた処理法、生物相の馴養法については、衛生工学研究論文集第27巻183頁(1991)や「河口・沿岸域の生態学とエコテクノロジー」栗原康編著 東海大学出版会、259頁等に記載されている。また工程a-1、工程cに使用する生物酸化処理全般のより具体的方法については「活性汚泥法の維持管理技術」桜井敏郎、須藤隆一著者(科学技術開発センター刊)、「新しい活性汚泥法」橋本 奨、須藤隆一著者(産業用水調査会刊)などに記載されている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】カラー及び黑白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物

を含有するのが普通で、これらの含有量は0g～5g／リットルである。その他保恒剤として、カラー及び黒白現像液にはN、N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組合せも用いられる。カラー及び黒白現像液は、pH9～12である。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノロイシン塩、グアニン塩、3，4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1，3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性やpH9．0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤が多く用いられる。該緩衝剤の現像液への添加量は通常0．1モル／リットル～1モル／リットルである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】実施例1前記漂白・定着系廃液を水道水にて10倍に希釈し、この溶液にりんをりん酸水素ナトリウムの形でCOD値（4500ppm）の1％に相当する量を添加した。更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。この廃液をイオウ酸化菌を含む活性汚泥（MLSS（活性汚泥浮遊物4500ppm）にて平均滞留時間を2日として連続処理を行なった。生成する硫酸を10％水酸化ナトリウム水溶液で中和し、曝気槽内をpH6．6以下にならないように保った。（工程a-1）この処理水から浮遊物を濾過して除いた濾液を陽極に二酸化鉛電極（LD400型、日本カーリット社製）陰極にステンレス（SUS316）板を陽極をはさむ両側に取りつけた容量2リットルの電解槽5個を直列にいないだものに分注し、酸化処理を行なった。強く攪拌を行ないながら、10Aの電流を通電した。（工程a-2）この処理水に水酸化ナトリウムを加えてpH8とし、15分攪拌した後凝集剤DIC A-500（商品名、大日本インキ社製）を加え、30分攪拌してから生じた赤色の沈殿の濾過を行なった。（工程a-3）なお、工程a-1の連続生物処理においては、定常状態になってからの処理水をこの工程における処理水とした。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】実施例5実施例4の処理水1リットルを無機塩の濃度が生物酸化処理を行なうのに適当となる様な値とするため水道水で10倍に希釈し、実施例1の処理水10リットルと混合して20リットルとした。硫酸を加えてpHを9．5から7に低下させた後、この処理水を活性汚泥（MLSS3000ppm）を用いて平均滞留時間を1日として連続的に生物酸化処理を行なった。（工程c）以上の処理により、生物酸化処理前のCOD値320ppmが生物酸化処理後に定常状態で150ppmとなった。またBOD値を測定したところ、10ppm未満となり、清澄で極めて良好な処理水を得ることができた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】比較例6漂白・定着系の廃液、現像系の廃液についてそれぞれ工程a-1、工程b-1まで本発明と同様の処理を行なった後、次の処理（d）を行なった。すなわち、本発明において漂白・定着系と現像系を別々に電解酸化処理を行なうのに対し、本比較例においては混合して電解酸化処理を行なった。漂白・定着系と、現像系それぞれ1リットルずつを処理した場合について比較する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】表3のNo．4、No．5に通電時間を変えて以上の処理を行なった本比較例の処理水ヲ、ワのデータと、処理に要した消費電力を示す。CODおよび鉄イオンの除去率は希釈分を補正した真の除去率で示した。一方実施例1の処理水10リットルで（漂白・定着系廃液1リットル分の処理水）と実施例4の処理水1リットル（現像系廃液1リットル分の処理水）についてそれぞれのデータを表3のNo．1およびNo．2に示し、これらを混合して11リットルとしたものをNo．3に示した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】

【表3】

表 3

	1	2	3	4	5
	本発明 実施例1-ロ	本発明 実施例4-リ	本発明 実施例1-ロ + 実施例4-リ	比較例6-ヲ	比較例6-フ
被処理廃液	漂白・定着系 1リットル	現像系 1リットル	漂白・定着系 1リットル 現像系1リットル	漂白・定着系 1リットル 現像系1リットル	漂白・定着系 1リットル 現像系1リットル
消費電力〔W時〕	640	780	1420	2040	2900
COD〔ppm〕	190	4400	570	980	620
除去率	96%	90%	93%	88%	92%
鉄イオン〔ppm〕	0.5	0	0.45	17	7
除去率	99.5%	—	99.6%	83.0%	93.0%

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】電解酸化処理を漂白・定着系、現像系で分別して行なう本発明（表3のNo. 3）においては、混合して行なう本比較例よりも少ない電力で、COD、Feの除去率とも良好な数値を得ることができ経済的である。本比較例6-フ（表3、No. 5）に示されるように、ほぼ同じCOD値（約600ppm）まで低下せしめるのに本発明（表3、No. 3）は約2分の1の電力消費で済む。実施例7海水魚介類槽の浄化装置内の浸漬ろ床から剥離した生物膜を植種し、5リットルの処理槽を用い、平均滞留時間を10日毎に20日、10日、3日、1日と順次短かくして、活性汚泥法により漂白・定着系廃液について汚泥の馴養を行ないながら連続処理を行なった。この間リンをリン酸水素二カリウムの形でCOD値の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。曝気槽にはpHコントローラー（東京理化製）を用い、10%水酸化ナトリウム水溶液添加によりpHが6.6以下にならないように保った。平均滞留時間1日での運転を開始してから1ヶ月後の活性汚泥はMLSS4000ppmであり、このときの含有生物を同定したところAlcaligenesが検出された。このようにして馴養した活性汚泥について滞留時間1日での運転を継続し（工程a-1）、この処理水から浮遊物を濾過して濾液を実施例1と同様の電解槽に分注し、強く攪拌を行ないながら10Aの電流を25時間通電し、電解酸化処理を行なった。（工程a-2）この処理水に水酸化ナトリウムを加えてpH8とし、15分攪拌した後凝集剤DIC A-500（商品名、大日

本インキ社製）を加え、30分攪拌してから生じた赤色の沈澱の濾過を行なった。（工程a-3）以上工程a-1から工程a-3までを経た処理水（処理水力とする）を分析したところ、COD値1900ppm（処理率96%）、鉄イオン濃度1ppm（処理率>99%）と、漂白・定着系廃液を高塩濃度のまま処理したにもかかわらず良好な処理水を得ることができた。また電解酸化処理工程（工程a-2）において硫化水素ガスのような有害ガスを生じることはなかった。実施例8現像系廃液について処理を行なった実施例4の処理水りと、漂白・定着系廃液について処理を行なった実施例7の処理水力を体積比1:1で混合し、この液について、以下の手順で生物酸化処理を行なった。海水魚介類槽の浄化装置内の浸漬ろ床から剥離した生物膜を植種し、5リットルの処理槽を用い、平均滞留時間を10日毎に20日、10日、3日、1日と順次短かくして、活性汚泥法により上記の混合液について汚泥の馴養を行ないながら連続処理を行なった。この間リンをリン酸水素二カリウムの形でCOD値の1%に相当する量を添加し、更にカルシウムイオンとマグネシウムイオンを各々10ppm、2ppmになるよう添加した。曝気槽にはpHコントローラー（東京理化製）を用い、10%水酸化ナトリウム水溶液および4N硫酸水溶液添加によりpH7.5±0.1に保った。平均滞留時間1日での運転を開始してから1ヶ月後の活性汚泥はMLSS4000ppmであり、このときの含有生物を同定したところAlcaligenesが検出された。このようにして馴養した活性汚泥について滞留時1日での運転を継続した。（工程c）以上の処理により、生物酸化処理前のCOD値3200ppmが生物酸化処理後1500ppmとなった。生物酸化処理工程での処理率53%、原廃液からのトータル処理率97%で高塩濃度で処理したにもかかわらず、良好な処理水を得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	3/08	A	6647-4D		
	3/12	V	9153-4D		
	3/34	Z	7158-4D		
	9/00	A	6647-4D		
G 0 3 C	5/00	A	8910-2H		